# 第２講　理論化学・無機化学(2)

## 1

次の文章(a)，(b)を読んで，問１～問４に答えよ。

なお，問題文中のＬはリットルを表し，アボガドロ定数は $6.0\times10^{23}$/mol，ファラデー定数は $9.65\times10^{4}$C/mol，気体定数は $8.31\times10^{3}$Pa･L/(mol･K)とする。また，気体は理想気体とみなす。

(a)　天然に単体として産出されることのある元素［ア］，［イ］，［ウ］は，いずれも［エ］が水素よりも小さく，塩酸や希硫酸とは反応しない。［ア］は装飾品によく用いられ，延性・展性に極めて富んだ金属でありやわらかい。［イ］は，室温における電気伝導性・熱伝導性が金属の中で最大であり，そのハロゲン化物は光によって還元されやすいため感光剤としても用いられる。［ウ］は，電気伝導性が［イ］に次いで大きいため電気回路などによく用いられ, 炎色反応では青緑色を示す。また, ①［ウ］を希硝酸と反応させると無色の気体が発生する。

［オ］は,［エ］が水素よりも大きく，希塩酸と反応してイオンになるが，濃硝酸中では不動態となる。様々な用途に使われる［オ］は，生体必須元素でもあり，血液中のヘモグロビンにおいて重要な働きをしている。

原子番号 22 のチタンの結晶格子は，室温においては亜鉛，マグネシウムなどと同じく［カ］であるが，880℃で［キ］に変化する。一方，同じく温度によって結晶格子が変化する［オ］は室温において,［キ］の結晶格子をとることが知られている。また,［オ］の室温での密度は 7.87g/cm$^3$ であるのに対し，チタンの室温での密度は［ク］g/cm$^3$ であり，軽量材料としてチタンが期待されている理由がわかる。

チタンは，表面に酸化被膜を形成する性質があるため，海水中などで極めて優れた耐食性を示す。しかし，高温では十分な耐食性を示さなくなり，②例えば 1000℃で水蒸気と接すると，チタンは気体を発生しながら４価のチタン酸化物へ変化する。

問１　［ア］～［キ］に適切な元素または語句を記入せよ。ただし，元素は元素記号で答えよ。

問２　［ク］にあてはまる数値を有効数字２けたで記入せよ。ただし，室温において，チタン 1.0mol の体積は 10.6cm$^3$ であり，チタンの原子量は 47.9 である。

問３　下線部①と②の反応式をそれぞれ示せ。

(b)　チタンは固体にもかかわらず水素を吸収するという性質がある。図１に，1000℃での水素分圧とチタンに含まれる水素の量の平衡状態における関係を示す。図１では，チタンに含まれる水素の量はチタン原子数に対する水素原子数の比で表されている。図１から，水素分圧が高いときには，より多くの水素が吸収されることがわかる。この性質を利用して，1000℃におけるヨウ化水素（HI）ガスの分解反応の平衡定数を求める以下の実験を行った。

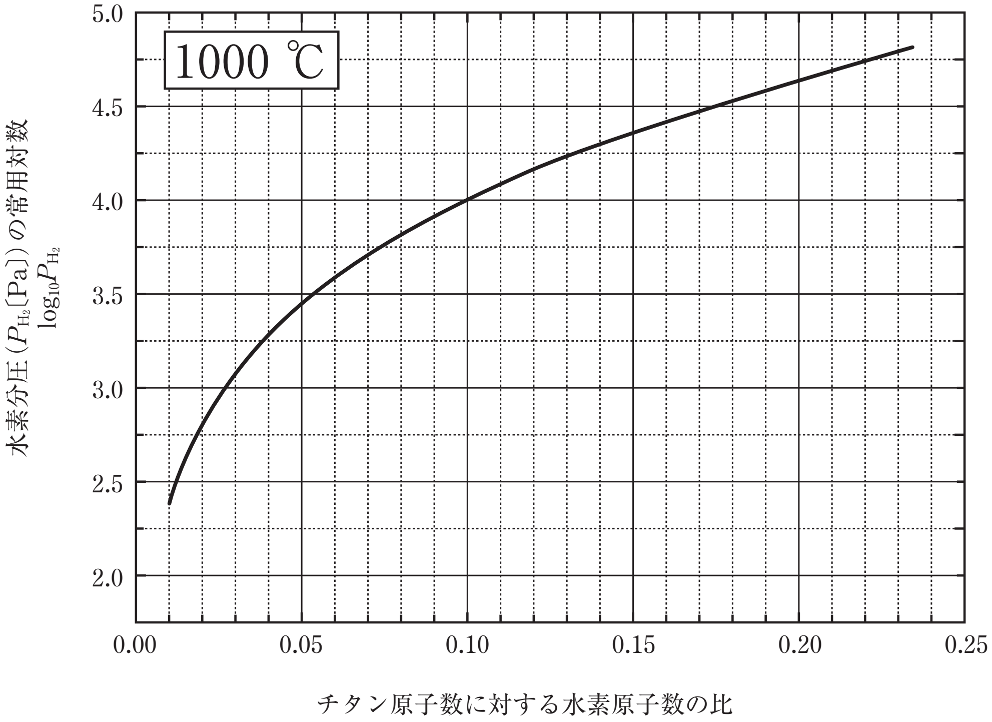


図１

実験　図２に示すように，少量のチタンを容積 2.0L の容器 A に，HIガス $1.0\times10^{-2}$mol を容積 1.0L の容器 B に入れ，それぞれを水素のみが透過できる水素透過膜で接続した。装置全体の温度は常に 1000℃に保たれている。平衡に到達したことを確認後，チタン中のチタン原子数に対する水素原子数の比を測定したところ，0.10 であった。

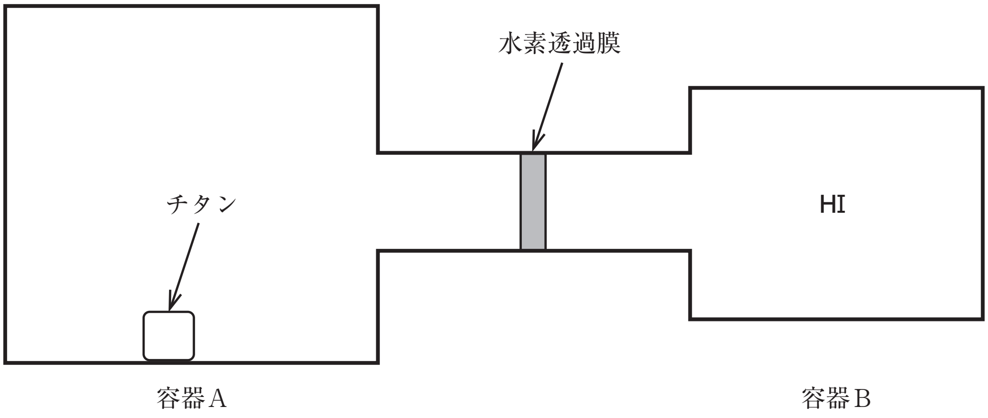


図２

問４　1000℃でのHIガスの分解反応の平衡定数を，導出過程も含めて有効数字２けたで答えよ。ただし，HIガスは，$H_2$ガスと$I_2$ガスのみに分解すると仮定し，チタンに吸収された水素ならびに水素透過膜中の水素の量は，容器内に気体として残留する水素の量に比べてごくわずかであると考えてよい。また，容器の容積に対してチタンの体積は無視できる。

2

次の文章を読んで，問１～問８に答えよ。ただし，原子量は Ag＝108 とする。気体はすべて理想気体とみなす。

電気分解は金属の電解精錬などに用いられる重要な反応である。いくつかのタイプの電気分解を調べるため，３つの電解槽 A ～ C を用意した。電解槽 A には適量の塩化カリウム水溶液を入れ，電極として２枚の白金板を用いた。電解槽 B には硫酸酸性にした硫酸亜鉛水溶液を入れ，電極として黒鉛棒と銅板を用いた。また，電解槽 C には硝酸銀水溶液を入れ，電極として２枚の銀板を用いた。電解槽 A と電解槽 B は，気体を捕集しやすい U 字型のものとした。これらの電解槽 A ～ C および直流電源を図１のように配線し，次の実験を行った。なお，文中の「左側」と「右側」の表記は図１での左右の位置を示す。

適当な電圧を直流電源に設定し，一定温度のもとで 15 分間の電気分解を行った。この電気分解中，電解槽 A の２枚の白金板ならびに①電解槽 B の黒鉛棒からは気体が発生した。このとき，電解槽 A の白金板(右側)で発生した気体の体積は，電解槽 B の黒鉛棒で発生した気体の体積の［ア］倍であった。

電解槽 A の白金板(左側)で発生した気体はうすい［イ］色を呈した。②この気体に，純水で湿らせたヨウ化カリウムデンプン試験紙を近づけたところ，試験紙が青紫色に呈色した。また，電気分解前後に，電解槽 A の白金板(右側)近くの溶液をスポイトで少量ずつ採取し，その液性を調べたところ，電気分解前に中性であった液性は，電気分解後には{**ウ**：1. 酸性に変化していた，　2. 中性のままであった，　3. 塩基性に変化していた}。

電解槽 B の銅板には亜鉛が析出した。③電気分解を終えると同時に電解槽 B から電極を取り出してただちに水洗，乾燥し，電気分解前後の電極の質量変化から析出した亜鉛の質量を求めた。その結果，④電気分解中に流れた電流がすべて亜鉛の析出に使われると仮定して求められる質量の約 90% しか亜鉛が析出していないことがわかった。

電解槽 C の２枚の電極の一方では銀の析出，他方では電極の銀の溶解のみがそれぞれ起こった。銀の溶解が起こった電極について，電気分解前後の電極の質量差を測定したところ，その溶解量は 0.540 g であった。この値から，15 分間の電気分解中に流れた電子の物質量 $n$ は［エ］mol と計算される。したがって，ファラデー定数を $F$〔C/mol〕とすれば，電気分解中に流れていた電流の平均値は，$n$，$F$ を用いて［オ］〔A〕と表される。

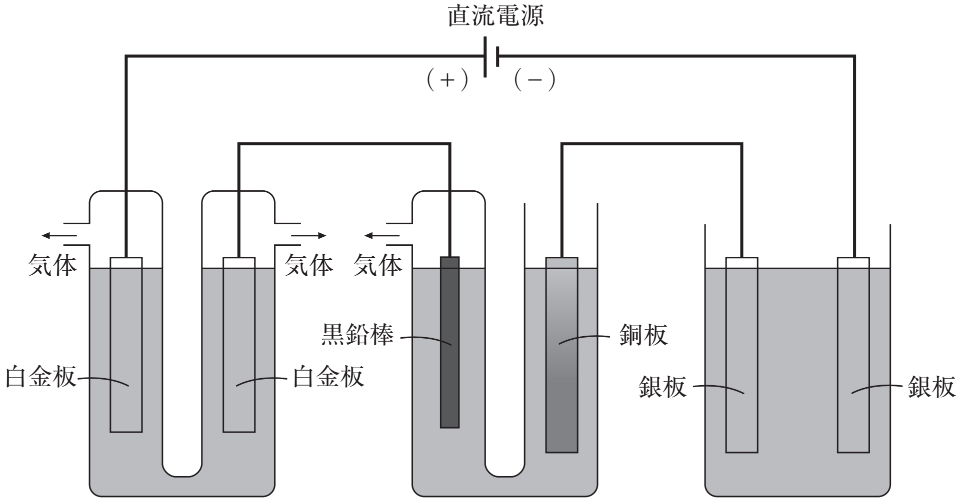


図１

問１　下線部①について，電解槽Ｂの黒鉛棒では主にどのような反応が起こるか。水溶液の液性をふまえ，イオン反応式(電子 $e^-$を含む)で答えよ。

問２　**ア** にあてはまる数値を記入せよ。

問３　**イ** にあてはまる適切な語句(色の名称)を記入せよ。

問４　下線部②において，白金板(左側)で発生した気体はどのような化学反応を起こすか。化学反応式を示せ。

問５　電解槽Ｂの銅板表面に析出した亜鉛の質量を正確に測定するには，下線部③のように，電気分解終了後ただちに電極を電解槽から取り出して洗浄する必要がある。もし，電極を電解槽に入れたままにしておくと，質量変化を正確に調べることができなくなる。その理由を 30 字以内で答えよ。

問６　下線部④に関し，電気分解中に流れた電流のうち，亜鉛析出に使われなかった電流は，どのような反応に使われたか。イオン反応式(電子 $e^-$を含む)で答えよ。

問７　{ウ}について，{　　　}内の適切な語句を選び，その番号を解答欄に記入せよ。

問８　**エ** にあてはまる数値を有効数字２けたで記入せよ。また，**オ** にあてはまる適切な式を記入せよ。

< Note >

# 第２講　解答

## 1

問１　ア　Au　イ　Ag　ウ　Cu　エ　イオン化傾向　オ　Fe
　　　カ　六方最密構造　キ　体心立方格子

問２　4.5

問３　①　$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
　　　②　$Ti + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 2H_2$

問４　グラフより，$H_2$ の圧力は $1.0\times10^4$Pa であるため，物質量は次のようになる。

$$n=\frac{PV}{RT}=\frac{1.0\times10^4\times3.0}{8.31\times10^3\times1273}=2.84\times10^{-3}\mathrm{mol}\ (2.84\mathrm{mmol})$$

そして，HI 10mmol のうち $2x$mmol が反応したとすると次のように書ける。

| | $2HI$ $\rightleftarrows$ | $H_2$ + | $I_2$ |
|---|---|---|---|
| 前 | 10 | 0 | 0 |
| 量 | $-2x$ | $+x$ | $+x$ |
| 後 | $10-2x$ | $x$ (2.84mmol) | $x$ |

よって，平衡定数 $K$ は，

$$K=\frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}=\frac{\left(2.84\times\frac{1}{3}\times10^{-3}\right)(2.84\times10^{-3})}{\{(10-2.84\times2)\times10^{-3}\}^2}=0.144$$

よって，0.14

## 2

問１　$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

問２　2

問３　黄緑

問４　$Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

問５　析出した亜鉛が電解液の硫酸と反応し，溶解してしまうため。

問６　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

問７　3

問８　エ　$5.0\times10^{-3}$　オ　$\frac{nF}{900}$